

SÉRIE A, N° 224

N° D'ORDRE :

248

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. Louis LABAUNE

1^{re} THÈSE. — CONFIGURATION SPATIALE DES MOLÉCULES.

2^e THÈSE. — ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET STRUCTURE
DES MOLÉCULES ORGANIQUES.

Soutenues le ²² Juillet 1931 devant la Commission d'examen.

MM. PERRIN..... *Président.*

BLAISE..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1931

SÉRIE A, N° 224

N° D'ORDRE :

248

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

M. Louis LABAUNE

1^{re} THÈSE. — CONFIGURATION SPATIALE DES MOLÉCULES.

2^e THÈSE. — ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET ET STRUCTURE
DES MOLÉCULES ORGANIQUES.

Soutenues le Juillet 1931 devant la Commission d'examen.

MM. PERRIN..... *Président.*

BLAISE..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

420, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1931

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.

Doyen honoraire.... M. MOLLIARD.

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. A. LEDUC.
H. LEBESGUE. E. HEROUARD.
A. FERNBACH.

ÉMILE PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
E. GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
G. KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT.....	Minéralogie.
P. PAINLEVE.....	Mécanique anal. et mécanique céleste.
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
ÉMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND.....	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et th. des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY.....	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ.....	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD.....	Botanique.
RÉMY PERRIER.....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
LÉON BERTRAND.....	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Mathématiques générales.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSQ.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH.....	Physique théorique et phys. céleste.
A. MAILHE.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT.....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
LÉON BRILLOUIN.....	Théories physiques.
E. ESCLANGON.....	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM.....	Botanique.

Professeurs



E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).	F. PICARD.....	Zoologie (Ev. êtres org.)
A. GUILLET.....	Physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	M. FRECHET.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
A. MICHEL-LEVY.....	Pétrographie.		
A. DEREIMS.....	Géologie.	M ^{me} RAMART-LUCAS.....	Chimie organique.
A. DENJOY.....	Calcul diff. et int.	BEGHIN.....	Méc. théor. des fluides.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FOCH.....	Méc. expér. des fluides.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.	De BROGLIE.....	Théories physiques.
ROBERT-LEVY.....	Zoologie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
A. DEBIERNE.....	Radioactivité.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	PRENANT.....	Zoologie.
G. BRUHAT.....	Physique.	P. JOB.....	Chimie générale.
A. GUILLIERMOND.....	Botanique (P. C. N.).	CHRETIEN.....	Optique appliquée.

Secrétaire..... A. PACAUD

A MADAME RAMART-LUCAS

Professeur à la Sorbonne.

*Hommage de respectueuse
et profonde reconnaissance.*

A MES PARENTS

A MA FAMILLE

A MES AMIS



CONFIGURATION SPATIALE DES MOLÉCULES

ABSORPTION DANS L'ULTRAVIOLET

DES ALDÉHYDES $C^6H^5(CH^2)^n.CH \begin{cases} CHO \\ CH^3 \end{cases}$

ET DES CÉTONES $C^6H^5(CH^2)^n.CH^2.CO.CH^3$

Par M. Louis LABAUNE

INTRODUCTION

En dehors de l'intérêt théorique qu'elle présente, la connaissance de la forme des molécules à l'état liquide ou dissous peut servir de guide dans la synthèse organique, en permettant de prévoir les réactions intramoléculaires. Pour la même raison, il est important de connaître les causes qui peuvent modifier les formes des molécules.

Les arguments d'ordre chimique qui témoignent que les molécules, tout au moins à l'état fluide n'ont pas toujours les formes allongées par lesquelles on les représente ordinairement sont trop nombreux et trop probants pour qu'on ne puisse douter que, dans certains cas, les molécules prennent des formes telles que certains groupes fonctionnels peuvent se trouver très proches alors qu'une chaîne formée de plusieurs atomes de carbone les sépare.

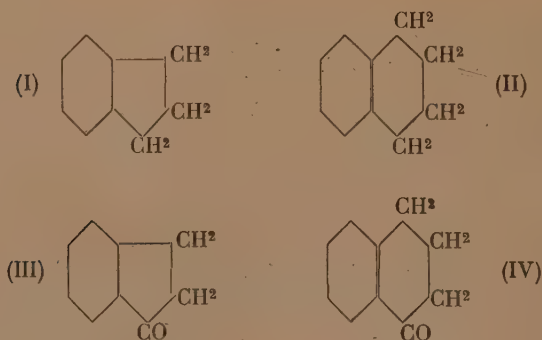
Rappelons en effet la facilité avec laquelle, par simple chauffage, les diacides 1-4 et 1-5 (acides succinique phtalique, hexahydrophtalique, glutarique) donnent des anhydrides monomoléculaires alors qu'il faut employer des déshydratants pour obtenir les anhydrides des monoacides.

On peut encore citer les réactions de cyclisation que l'on observe pour certains termes des séries de formules générales $C^6H^5(CH^2)^n.Cl$ et $C^6H^5(CH^2)^{n+1}.CO.Cl$.

Si l'on dissout un de ces composés dans un carbure aromatique (le benzène par exemple) en présence d'un catalyseur tel que $AlCl^3$, on sait que la réaction normale est la suivante :



Cependant lorsque n est égal à 2 ou à 3 la condensation ne s'effectue plus entre deux molécules voisines mais sur une même molécule et l'on obtient avec les chlorures les carbures (I) et (II) et avec les chlorures d'acides les cétones cycliques (III) et (IV) :



Ces faits sont d'autant plus significatifs qu'il paraît admis actuellement que les molécules de solvants forment un « cortège » autour des groupes fonctionnels. On est dès lors

bien obligé d'admettre que le radical C^6H^5 se trouve au voisinage immédiat des atomes de Cl.

Pour qu'une propriété physique puisse aider à la connaissance des formes des molécules il est nécessaire que cette propriété dépende de la nature des atomes, de leur mode de liaison et surtout qu'elle soit très sensible à l'influence mutuelle qui s'exerce entre atomes ou groupes d'atomes.

Les mesures de réfringence ; de volumes moléculaires ont pu donner quelques indications concernant la structure des molécules mais n'ont pu être utilisées jusqu'ici pour l'étude de leur configuration dans l'espace (exception faite pour les cas d'isomérisie éthylénique *cis* et *trans*).

Il semble bien que l'étude de l'absorption de la lumière, par suite de sa sensibilité à l'influence mutuelle des chromophores puisse apporter une contribution à la connaissance des positions réciproques des différentes parties des molécules.

On sait que lorsque deux chromophores sont liés directement ils exercent une influence mutuelle qui a pour effet de modifier leur absorption propre au point que parfois on ne retrouve plus trace de l'absorption sélective de chacun d'eux. C'est ainsi que dans le spectre d'absorption du diphényle on ne peut discerner aucune des bandes fines du noyau benzénique, c'est ainsi également que le diacétyle, le glyoxal en solution hexanique ne possèdent plus la bande du CO. L'action mutuelle des chromophores décroît très vite à mesure que leur distance augmente.

D'autre part le fait seul que les stéréoisomères *cis* et *trans* ont une absorption différente montre que l'influence mutuelle des chromophores ne se transmet pas seulement par la chaîne à la manière d'une influence électrique mais qu'elle s'exerce dans l'espace, et que par suite elle dépend de leur distance absolue. Cette remarque a conduit Mme Ramart à tenter d'obtenir des renseignements sur la configuration des molécules par l'étude de leur absorption dans l'ultraviolet.

Si en effet les molécules d'une série de formule générale $A.(CH^2)^n.B$ ont des formes allongées telles que I ou II :



les chromophores s'éloigneront régulièrement à mesure que l'on montera dans la série, et si l'on trace la courbe d'absorption de chacun des termes d'une telle série on devra observer dans l'allure de la courbe une modification régulière et dans un même sens jusqu'à ce que l'influence mutuelle des chromophores cesse de varier avec la distance. A partir de ce moment tous les termes homologues supérieurs devront avoir la même absorption.

Si au contraire les molécules ont des formes enroulées en sorte que les groupes A et B puissent devenir plus proches à mesure qu'un plus grand nombre d'atomes de carbone les séparent et si ces chromophores exercent une influence mutuelle suffisante la courbe d'absorption cessera de se déplacer dans un même sens pour des valeurs croissantes de n .

C'est ce qui a pu être observé dans quelques séries en particulier dans la série des diacides $(CH^2)^n.(COOH)^2$ et dans celle des acides $C^6H^5.(CH^2)^n.COOH$.

Cependant ces recherches seront longues et délicates par suite de la très grande difficulté avec laquelle on prépare à l'état optiquement pur les séries de composés à longues chaînes et il sera par suite nécessaire de multiplier les exemples et de contrôler les résultats obtenus en effectuant la synthèse des substances étudiées par des méthodes différentes.

Nous apportons ici une contribution à ces recherches. Nous avons préparé à l'état aussi pur que possible un certain nombre de composés aldéhydiques et cétoniques de formules générales $C^6H^5(CH^2)^nCH^2COCH^3$ et $C^6H^5(CH^2)^n.CH.CHO$;

CH³

nous en avons mesuré l'absorption dans l'ultra-violet, et les résultats de ces mesures ont été représentés par des courbes.

Nous avons constaté que lorsque n est nul l'absorption sélective de chacun des chromophores est fortement modifiée, puis reprend son individualité pour des valeurs croissantes de n . Lorsqu'on passe du terme pour lequel $n = 2$ au terme homologue supérieur, on n'observe aucune variation appréciable et les deux courbes d'absorption se superposent pratiquement.

Si ces molécules avaient des formes droites telles que (I) ou (II), l'absorption des homologues supérieurs devrait être identique également au composé pour lequel $n = 2$, puisqu'on a pu montrer que dans toute série homologue à chaîne normale, à partir du troisième terme tous les termes supérieurs ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption.

Or nous avons constaté que l'absorption de la cétone pour laquelle $n = 4$, varie et se rapproche de celle de ses homologues inférieurs. Les aldéhydes en solution dans l'hexane présentent le même phénomène mais avec moins de netteté. Cette constatation est en accord avec ce qui a été observé dans les séries déjà mentionnées. On ne peut expliquer cette variation d'absorption qu'en admettant un enroulement de la molécule.

Nous avons pu également constater que l'absorption de chacune des molécules étudiées n'est pas la somme de l'absorption des chromophores pris isolément (C^6H^5 et carbonyle des aldéhydes et des cétones). De plus, et conformément à ce que permet de prévoir la théorie proposée par René Lucas (¹), pour expliquer l'influence mutuelle de deux chromophores fixées sur une molécule, la courbe des molécules sur lesquelles se trouvent les deux chromophores « encadre » la courbe du mélange de deux molécules ne contenant respectivement qu'un seul des chromophores.

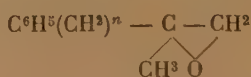
(1) René Lucas. *C. R.*, t. 190, p. 1497 (1930).

Mme Ramart-Lucas, professeur à la Sorbonne, le tribut de notre respectueuse et affectueuse reconnaissance pour toute la si cordiale bienveillance qu'elle nous a témoignée au cours de ces travaux et pour tous ses précieux conseils qui jetèrent un jour précis sur cette question nouvelle pour nous et cependant si attachante.

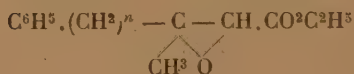
Nous tenons aussi à remercier ici et à lui renouveler notre bonne amitié, M. Jacques Leroide, Docteur ès sciences, chef du laboratoire d'analyses à l'Ecole de Physique et de Chimie, dont les amicaux conseils et les vues originales nous furent d'un si précieux appui.

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE



ET DES ÉTHERS GLYCIDIQUES



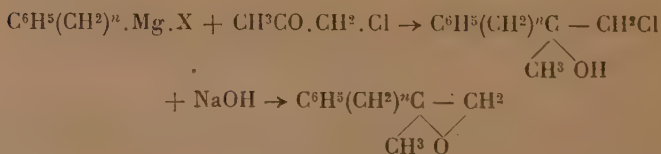
1° Préparation des oxydes d'éthylène.

Pour effectuer la synthèse de ces composés nous avons tout d'abord préparé les chlorydrines des α -glycols de formule générale $\text{C}^6\text{H}^5.(\text{CH}^2)^n\text{C} . \text{CH}^2 . \text{Cl}$ par action des dérivés



organomagnésiens $\text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^2)^n\text{MgX}$ sur la chloracétone. Ces halohydrines furent ensuite traitées par de l'alcoolate de sodium et transformées, par perte de HCl , en oxydes d'éthylène.

Cette série de réactions peut être représentée par le schéma.



Aucun des composés ainsi obtenus n'avait encore été signalé.

Mode opératoire. — On introduit dans un ballon muni d'un agitateur un atome de magnésium, une trace d'iode et 50 cm³ d'éther anhydre, on pèse d'autre part une molécule d'halogénure que l'on étend de son volume d'éther anhydre; on amorce la réaction en introduisant quelques grammes de cette solution et en chauffant doucement. Lorsque la réaction est amorcée on refroidit le mélange puis, tout en continuant d'agiter, on fait tomber peu à peu l'halogénure en maintenant la température aux environs de 0°. En opérant ainsi on réduit au minimum la formation des carbures provenant du doublement du radical auquel il est lié l'élément halogène. Le magnésium doit, au bout de 12 heures de contact, être totalement dissous. La solution éthérée doit être transparente, grisâtre sans dépôt. Le mélange est alors refroidi à — 5°, puis on ajoute en agitant 90 g. de monochloracétone sèche (point d'ébullition 115-118°). L'addition doit être lente car la réaction est très vive, surtout au début; la température du ballon est maintenue constamment au-dessous de 0°.

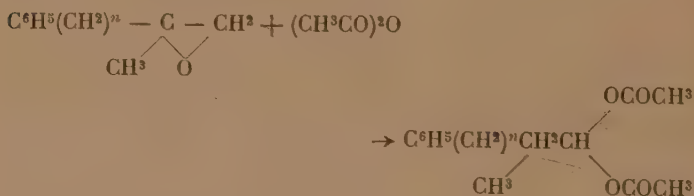
Après 12 heures de contact à la température ordinaire, le contenu du ballon est versé sur de la glace pulvérisée additionnée d'acide acétique. On a finalement une solution éthérée de l'halohydrine. Ces composés, sont très instables et perdent HX par simple élévation de température. Nous avons tenté de les obtenir purs par rectification, mais les résultats furent toujours imprécis et les composés analysés avaient un gros déficit en halogène.

Nous avons alors poursuivi nos opérations sans isoler ces substances. L'éther de la solution contenant l'halohydrine a été évaporé en faisant barbotter un courant d'air dans cette solution, afin d'éviter toute élévation de température; puis l'huile obtenue a été diluée dans son poids d'alcool ordinaire. A cette solution, placée dans un ballon et refroidie à 0° a été ajoutée peu à peu 1 mol.-g. de soude alcoolique.

A chaque addition de soude il se forme un dépôt de NaCl la liqueur devient rapidement neutre (à la phthaléine). Quant tout NaOH a été ajouté, l'alcool est chassé au bain-marie et le résidu du ballon débarrassé par lavages à l'eau de toute trace d'alcali, est entraîné par de la vapeur d'eau. L'huile entraînée est constituée par l'oxyde éthylénique cherché, presque pur, souillé seulement d'un peu de carbure de duplication du radical lié à l'halogène car ces carbures lourds sont peu volatils avec la vapeur d'eau. Deux distillations fractionnées permirent d'obtenir ces oxydes à l'état pur.

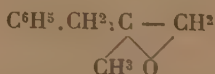
Il est à remarquer que les rendements en oxydes semblent augmenter à mesure que l'on monte dans la série.

Propriétés. — Les substances ainsi préparées possèdent une odeur aromatique, sont insolubles dans l'eau, bouillent sans décomposition sous pression réduite. Traitées par de l'anhydride acétique elles donnent avec d'excellents rendements les diacétates des 1.1-glycols :



DESCRIPTION DES OXYDES PRÉPARÉS

Oxyde de méthyl-2.benzyl-2.éthylène.



Préparé à partir du chlorure de benzylmagnésium et de chloracétone, ce composé bout à 90° sous 10 mm. et à 197° sous 757 mm. 125 g. de chlorure de benzyle ont donné 30 g. d'oxyde.

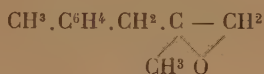
Analyse :

Subst. : 0 g. 1481; $\text{CO}^2 = 0$ g. 4918; $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 1080;
trouvé o/o : C = 81,06; H = 8,11; calculé pour : $\text{C}^{10}.\text{H}^{12}.\text{O}.\text{C}$
= 81,08 H = 2,10.

Cet oxyde, traité par de l'anhydride acétique donne un diacétate bouillant à 133° sous 4 mm.

Dosage d'acétyle :

1 g. 035 de diacétate absorbe 16 cm³ 5 de HONa N/2 théorie
pour $\text{C}^{14}.\text{H}^{18}.\text{O}^4$: 16 cm³ 56.

Oxyde de méthyl-2.p-méthylbenzyl-2.éthylène,

Préparé par action du chlorure de paraméthylbenzyl magnésium sur la chloracétone (le chlorure de paraméthylbenzyle lui-même a été préparé par la méthode de Blanc : condensation du formol sur le toluène en présence de ZnCl^2 et de H. Cl sec) donne un oxyde qui bout à 110° sous 9 mm. et à 218° sous 759 mm.

Analyse :

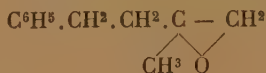
Subst : 0 g. 1205; $\text{CO}^2 = 0$ g. 3590; $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 0930;
trouvé o/o : C = 81,41; H : 8,62; calculé pour $\text{C}^{11}.\text{H}^{14}.\text{O}$:
C = 81,48; H = 8,64.

L'anhydride acétique donne un diacétate qui bout à 152° sous 7 mm.

Dosage d'acétyle :

1 g. 131 de diacétate absorbe 16 cm³ 9 de HONa N/2, théorie pour
 $\text{C}^{15}.\text{H}^{20}.\text{O}^4$: 17 cm³ 1.

Le semi-carbazone de l'aldéhyde préparée à partir de cet oxyde, par action de l'acide formique, fond à 138°.

Oxyde de méthyl-2.phényléthyl-2.éthylène,

Cet oxyde a été préparé par condensation du bromure de phényléthyl magnésium sur la chloracétone. Cet oxyde bout à 105° sous 10 mm. et à 219° sous 760 mm. 185 g. de bromure de phényléthyle ont donné 21 g. d'oxyde. Le rendement est, dans ce cas diminué par la formation presque inévitable de styrolène.

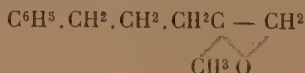
Analyse :

Subst. : 0 g. 1240 ; CO² = 0 g. 3700 ; H²O = 0 g. 960 ; trouvé o/o : C = 81,51 ; H = 8,63 ; calculé pour : C¹¹.H¹⁴.O : C = 81,48 ; H = 8,64.

Le diacétate obtenu par l'action de l'anhydride acétique sur cet oxyde bout à 148° sous 6 mm.

Dosage d'acétyle : 0 g. 982 de diacétate absorbe 14 cm³ 4 de NaOH N/2, théorie pour : C¹⁵.H²⁰O⁴ = 14 cm³ 9.

La semi-carbazone de l'aldéhyde préparée à partir de cet oxyde, au moyen de l'acide formique, fond à 72°-73° et est identique à l'aldéhyde obtenue en chauffant l'acide méthyl-(phényléthyl)glycidique.

Oxyde de méthyl-2.phénylpropyl-2.éthylène.

Pour obtenir ce composé nous avons condensé le bromure de phénylpropylmagnésium sur la chloracétone. L'oxyde ainsi obtenu bout à 116° sous 4 mm. et à 238° sous 760 mm.

(1) Le bromure de phénylpropyle a été lui-même préparé par l'action de HBr sec sur l'alcool correspondant.

Une molécule de bromure de phénylpropyle (200 g.) a donné 72 g. d'oxyde.

Analyse :

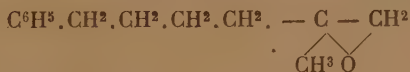
Subst. : 0 g. 1100 ; $\text{CO}^2 = 0$ g. 3330 ; $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 0906 ;
trouvé 0/0 : C = 81,80 ; H = 9,07 ; calculé pour $\text{C}^{12}.\text{H}^{16}.\text{O}$;
C = 81,81 ; H = 9,09.

Le diacétate formé par action de l'anhydride acétique bout à 163° sous 7 mm.

Dosage d'acétyle : 1 g. 042 de diacétate absorbe 14 cm³ 4 de Na.OH N/2, théorie pour : $\text{C}^{16}.\text{H}^{22}.\text{O}^4$: 15 cm³.

L'aldéhyde préparée à partir de cet oxyde au moyen de l'acide formique donne une semi-carbazone qui fond à 111°-112° et qui est identique à celle que donne l'aldéhyde formée par chauffage de l'acide méthyl(phénylpropyl)glycidique.

Oxyde de méthyl-2.Phénylbutyl-2 éthylène,



Cet oxyde a été préparé comme ses homologues inférieurs par action de la chloracétone sur le dérivé magnésien du bromure de phénylbutyle (ce dérivé halogéné a lui-même été préparé comme les halogénures précédents en saturant par HBr l'alcool phénylbutylique correspondant). Cet oxyde bout à 128° sous 5 mm. et à 255° à la pression normale.

105 g. de bromure de phénylbutyle ont donné 38 g. de l'oxyde correspondant.

Analyse :

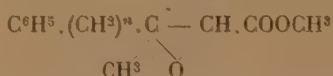
Subst. : 0 g. 1271 ; $\text{CO}^2 = 0$ g. 3820 ; $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 1080 ;
trouvé : 0/0 : C = 82,14 ; H = 9,46 ; calculé pour $\text{C}^{13}.\text{H}^{18}.\text{O}$;
C = 82,10 ; H = 9,47.

Traité par l'anhydride acétique cet oxyde donne un diacétate qui bout à 175° sous 6 mm.

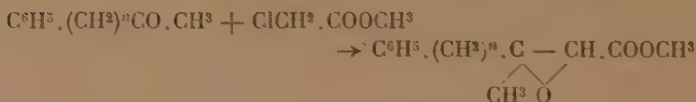
Dosage d'acétyle : 1 g. 091 absorbent 14 cm³ 4 de HONa N° 2 ; théorie pour C¹⁷H²⁴O⁴ : 14 cm³ 9.

Par action de l'acide formique cet oxyde est transformé en aldéhyde dont la semi-carbazone fond à 57° et qui est identique à celle de l'aldéhyde obtenue en chauffant l'acide méthyl(phénylbutyl)glycidique.

2° PRÉPARATION DES ÉTHERS GLYCIDIQUES



Ces éthers ont été préparés par la méthode de Darzens en condensant les cétones C⁶H⁵.(CH²)ⁿ.CO.CH³ avec le chlor-acétate de méthyle en présence d'alcoolate de sodium :



Dans chaque cas nous avons opéré de la façon suivante :

A un mélange de :

1 molécule de cétone,

1 molécule de monochloracétate de méthyle,

100 g. de benzène sec,

on ajoute peu à peu, en agitant mécaniquement et en maintenant la température du mélange au-dessus de 0° la bouillie de méthylate de sodium obtenue en traitant 23 g. de sodium pulvérisé, en suspension dans 100 g. de benzène sec, par 40 g. d'alcool méthylique anhydre.

La masse, après 18 heures de contact, fut versée dans une solution étendue d'acide acétique, lavée, séchée et rectifiée sous pression réduite.

On eut ainsi les éthers phénylglycidiques correspondants aux cétones employées.

Ces éthers glycidiques furent saponifiés par une ébullition pendant 8 heures avec de la lessive aqueuse de soude à 10 o/o.

L'acide glycidique libéré, par acidification de sa solution alcaline, donna finalement l'aldéhyde brute, par perte de CO^2 à la distillation sous pression réduite. Ces aldéhydes ainsi obtenues furent lavées, en solution benzénique, avec une solution diluée de carbonate de soude pour en retirer les produits acides accessoires de la glycidisation ⁽¹⁾ puis engagées sous forme de combinaisons bisulfittiques solides. Ces combinaisons furent par la suite décomposées par ébullition avec une solution diluée de carbonate de sodium.

Les aldéhydes régénérées de leurs combinaisons bisulfittiques, furent traitées par de la semi-carbazide et transformées en semi-carbazones. Par entraînement des semi-carbazones sur acide phosphorique, en solution aqueuse à 5 o/o, on obtint finalement les aldéhydes pures qui servirent pour l'examen spectrographique.

(1) Nous n'avons pas cherché à isoler les éthers glycidiques à l'état pur. La réaction de condensation du monochloracétate d'éthyle sur les cétones au moyen de l'alcoolate de sodium donne à côté des éthers glycidiques cherchés une très forte proportion d'éthers chlorés de la forme $\text{A}_2\text{.C} = \text{C} - \text{CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$ et l'on ne peut séparer ces produits par

$\begin{array}{ccc} & \text{CH}^3 & \\ & / \quad \backslash & \\ \text{A}_2\text{.C} & = & \text{C} \\ & \backslash \quad / & \\ & \text{Cl} & \end{array}$

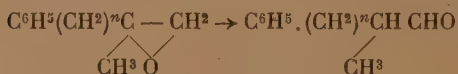
distillation fractionnée.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DES ALDÉHYDES $C^6H^5.(CH^2)^n.CH - CHO$ $\begin{array}{c} \diagup \\ CH^3 \end{array}$

Nous avons préparé ces aldéhydes soit par isomérisation des oxydes d'éthylène précédemment décrits, soit en chauffant les acides glycidiques. Dans certains cas nous avons employé les deux méthodes afin de comparer les produits obtenus. Nous décrivons ici les conditions dans lesquelles nous nous sommes placé pour effectuer ces transformations.

I. — ISOMÉRISATION DES OXYDES D'ÉTHYLÈNE



a) *Isomérisation par la chaleur.*

Nous avons dit que ces oxydes bouillaient sous pression réduite sans décomposition. Cependant, la distillation de ces composés à la pression atmosphérique provoque une transposition partielle en aldéhyde. Si l'on chauffe ces oxydes à reflux pendant une demi-heure, ils donnent environ 15 à 20 o/o de leur poids en aldéhyde (après passage par la combinaison bisulfiteque solide) et l'on retrouve une grande partie d'oxyde inaltéré. Ici, comme d'ailleurs dans les essais que nous décrirons plus loin, une augmentation du temps de chauffe n'amène pas une grande amélioration dans les rendements par suite de l'altération que subit dans ces conditions l'aldéhyde formée.

b) *Isomérisation sous l'influence des acides.*

Nous avons signalé précédemment qu'il est possible d'obtenir avec de bons rendements des diacétates en faisant bouillir les oxydes d'éthylène avec de l'anhydride acétique. On opère en général de la façon suivante :

On porte trois heures à l'ébullition un mélange composé de 10 g. d'oxyde d'éthylène 25 g. d'anhydrique acétique, 2 g. d'acétate de sodium sec.

On traite le mélange avec précaution par de l'eau, lorsque la réaction est terminée, on le lave plusieurs fois avec de l'eau après l'avoir repris par de l'éther, on sèche la solution étherée, on chasse l'éther et l'on distille le résidu sous pression réduite.

Le rendement en di-acétate est sensiblement quantitatif. Ces composés ont été décrits avec les oxydes générateurs. Leur point d'ébullition est supérieur d'environ 40° à celui de l'aldéhyde correspondante (sous pression réduite).

Ces bi-acétates saponifiés avec précaution fournissent les aldéhydes cherchées avec un rendement d'environ 50 o/o (rendement compté à partir du poids de l'oxyde employé). Par exemple à une solution de 12 g. d'acétate dans 20 g. d'alcool, on ajoute peu à peu, à la température de 30 à 40° un peu moins de la quantité théorique de soude alcoolique à 10 o/o. On termine la réaction en chauffant le mélange une heure à l'ébullition. La quantité d'alcali est insuffisante pour provoquer la saponification complète du di-acétate mais on évite, en grande partie, en opérant ainsi la polymérisation de l'aldéhyde formée. Nous avons eu ainsi 4 g. 1 d'aldéhyde (régénérée de sa combinaison bi-sulfitique) en partant de 12 g. de di-acétate.

c) *Isomérisation par l'acide phosphorique :*

Les oxydes chauffés pendant cinq heures à l'ébullition avec une solution d'acide phosphorique à 5 o/o donne des aldéhydes avec un rendement de 30 à 40 o/o. On opère de la façon suivante :

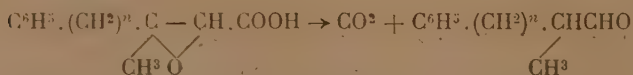
Une partie d'oxyde est mise à bouillir au reflux en agitant mécaniquement avec dix parties d'une solution aqueuse d'acide phosphorique à 5 o/o. On extrait ensuite l'aldéhyde du mélange au moyen de sa combinaison bisulfite.

d) *Isomérisation par l'acide formique* :

Ce dernier procédé, que nous allons décrire, est celui auquel nous nous sommes définitivement arrêtés. Il est le plus aisé à réaliser et donne les rendements les meilleurs. Il consiste à faire bouillir pendant trois heures, doucement, une partie d'oxyde avec trois parties d'acide formique cristallisable. On reprend ensuite le mélange par de l'eau, on lave à plusieurs reprises et l'on purifie l'aldéhyde au moyen de sa combinaison bisulfite solide. On atteint en aldéhyde pure un rendement de 50 à 55 o/o et l'on récupère une certaine quantité d'oxyde inaltéré.

II. — PRÉPARATION DES ALDÉHYDES PAR ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES GLYCIDIQUES

On sait que la transformation des acides glycidiques se fait suivant le schéma ⁽¹⁾.



Dans le chapitre précédent nous avons exposé ce qui concerne la transformation des acides glycidiques en aldéhydes.

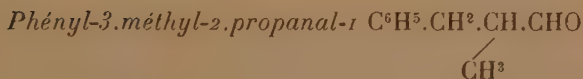
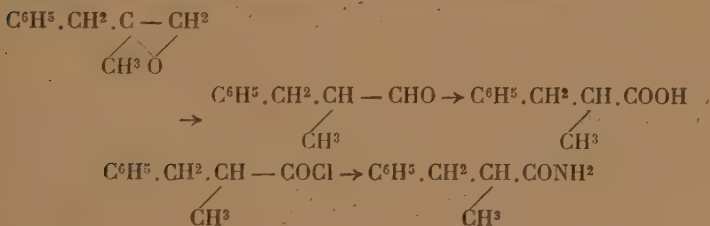
Nous avons vérifié que chacune des aldéhydes obtenues par isomérisation des oxydes était identique à l'aldéhyde qui se forme lorsqu'on chauffe l'acide glycidique correspondant en comparant leur semi-carbazone.

De plus, nous avons identifié directement le premier terme ($n = 1$) préparé à partir de l'oxyde de benzyl-2. méthyl-2.

(1) DARZENS.

éthylène. Cette aldéhyde a été transformée en acide par l'hydrate d'oxyde d'argent, puis cet acide en chlorure et enfin en amide. Nous avons ainsi obtenu une amide fondant à 108°-109° identique à l'amide obtenue par Guerbet (1) par une autre méthode (2).

Cette identification confirme donc la constitution de l'aldéhyde obtenue par isomérisation de l'oxyde d'éthylène. Ces différentes réactions peuvent être ainsi représentées :



Cette aldéhyde fut préparée par transposition de l'oxyde correspondant. 100 g. d'oxyde furent mis à bouillir durant 3 heures avec 300 gr. d'acide formique cristallisable. Le produit obtenu, après lavage à l'eau, fut traité par du bisulfite de sodium. La combinaison solide qui se forme fut lavée puis décomposée par une solution chaude de carbonate de sodium. Il fut ainsi obtenu 42 g. d'aldéhyde et 31 g. d'oxyde furent récupérés. L'aldéhyde bout à 90° sous 6 mm. et donne une semi-carbazone fondant à 123°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1065; CO² = 0 g. 3150; H²O = 0 g. 0770; trouvé o/o : C = 81,06; H = 8,09; calculé pour C¹⁰.H¹².O; C = 81,08; H = 8,1.

(1) GUERBET, C. R. 153, 1439.

(2) H. MEYER, M. 17, 1090.

Paraméthyl-phényl-3.méthyl-2.propanal-1

Cette aldéhyde fut préparée comme la précédente par isomérisation de l'oxyde d'éthylène correspondant au moyen d'acide formique. 100 g. d'oxyde ont ainsi donné 51 g. d'aldéhyde bouillant à 163° sous 6 mm. et donnant une semi-carbazone qui fond à 138°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1401; CO² = 0 g. 4180; H²O = 0 g. 1080; trouvé o/o : C = 81,31; H = 8,62; calculé C¹¹.H¹⁴.O : C = 81,48; H = 8,64.

Phényl-4.méthyl-2.butanal-1 C⁶H⁵CH²CH².CH — CHO

Cette aldéhyde a été obtenue par action de la chaleur sur l'acide méthyl-(phényléthyl)glycidique. Elle avait déjà été obtenue par la même méthode (1).

L'acide glycidique a lui-même été obtenu par saponification de l'éther formé en traitant la phényl-4.butanone-2 par l'éther chloracétique. 150 g. de cette cétone ont donné 133 g. d'éther glycidique bouillant à 145°-148° et 133 g. d'éther glycidique ont fourni 37 g. d'aldéhyde pure bouillant à 104°. La semi-carbazone de cette aldéhyde fond à 73°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1231; CO² = 0 g. 3670; H²O = 0 g. 0950; trouvé o/o : C = 81,42; H = 8,61; calculé pour C¹².H¹⁶.O : C = 81,48; H = 8,61.

(1) DARZENS, C. R., 139, p. 1216.

Phényl-5-méthyl-2-pentanal-1 $C^6H^5.(CH^2)^3.CH.CHO$ 

Ce composé a été obtenu comme son homologue inférieur par action de la chaleur sur l'acide glycidique correspondant. Ce composé bout à 110° sous 4 mm. et donne une semi-carbazone qui fond à 112°. Ce corps avait été déjà préparé mais par une méthode tout à fait différente.

Analyse :

Subst. : 0, 1392; $CO^2 = 0$ g. 4170; $H^2O = 0$ g. 1130; trouvé o/o : C = 81,79; H = 9,1; calculé pour $C^{13}.H^{18}.O$: C = 81,81; H = 9,0.

Phényl-6-méthyl-2-hexanal-1 $C^6H^5.(CH^2)^4.CH.CHO$ 

Obtenue par chauffage de l'acide glycidique correspondant comme ses homologues inférieurs, cette aldéhyde bout à 119° sous 8 mm. et donne une semi-carbazone à 57°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1240; $CO^2 = 0$ g. 3670; $H^2O = 0$ g. 1060; trouvé o/o : C = 81,8; H = 9,2; calculé pour $C^{14}.H^{20}.O$: C = 82,10; H = 9,47.

Phényl-6-méthyl-2-Hexène-5.al-1.

Obtenue en chauffant l'acide glycidique correspondant, cette aldéhyde bout à 113° sous 6 mm. et donne une semi-carbazone qui fond à 93°.

(1) VON BRAUN et KERSCHBAUM. *Ber.*, 47, p. 466.

Analyse :

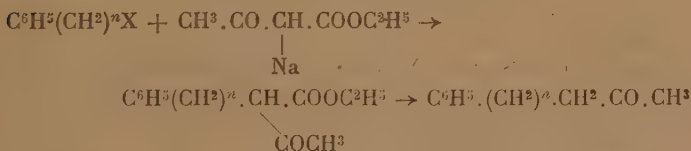
Subst. : 0 g. 1401 ; CO_2 = 0 g. 4300 ; H_2O = 0 g. 1000 ;
trouvé 0/0 ; C = 82,69 ; H = 8,02 ; calculé pour $\text{C}^{14}_8\text{H}^{18}_2\text{O}_2$:
C = 82,75 ; H = 8,04.

CHAPITRE III

PRÉPARATION DES CÉTONES



Ces cétones ont été préparées par la méthode classique : condensation d'un halogénure avec l'acétylacétate d'éthyle sodé, puis saponification alcaline du dérivé ainsi obtenu. Ces réactions peuvent être ainsi représentées :



Méthode opératoire. — On dissout 23 g. de sodium dans 300 g. d'alcool éthylique absolu, puis on ajoute une mol.-g. (130 g.) d'éther acétylacétique. Après avoir chauffé ce mélange 3 heures au bain-marie on le refroidit à -5° environ, puis on ajoute peu à peu une molécule du dérivé halogéné employé. Cette addition est conduite lentement, en agitant mécaniquement et en ne laissant pas la température du milieu dépasser 0° . La réaction commence immédiatement l'halogénure de sodium précipité. On abandonne le mélange 24 heures à une température de 15 à 20° , l'alcool en excès est ensuite chassé au bain-marie. Le produit privé d'alcool, une fois refroidi, est repris avec une solution étendue d'acide acétique, lavé à plusieurs reprises, séché et rectifié sous pression réduite.

Le mode opératoire que nous venons d'indiquer permet de réduire au minimum la formation d'éthers oxydes éthyliques provenant de la réaction des dérivés halogénés employés sur l'alcool éthylique servant de solvant en milieu alcalin. Ces éthers oxydes se séparent d'ailleurs facilement des éthers acétylacétiques substitués grâce à la grande différence de point d'ébullition de ces deux séries de composés.

La transformation des dérivés acétylacétiques substitués en cétones est réalisée de la façon suivante :

Une molécule de ces dérivés est chauffée à l'ébullition pendant 6 heures avec une solution 1,2 molécule d'hydrate de baryte cristallisé dans 10 fois son poids d'eau. Au bout de ce temps l'acétone formée fut entraînée par la vapeur d'eau. Les dérivés cétoniques ainsi obtenus sont purs et distillent à point fixe sous pression réduite.

Cependant, toutes les cétones soumises à l'examen spectrographique ont été transformées en semi-carbazones, puis ces semi-carbazones furent soigneusement purifiés par plusieurs cristallisations jusqu'à ce que leur point de fusion soit invariable.

Ces semi-carbazones furent ensuite hydrolysées par ébullition avec une solution d'acide phosphorique à 5 o/o. Pour 4 à 5 g. de semi-carbazone on prend 100 g. de solution d'acide phosphorique. C'est sur les cétones ainsi préparées que furent faites les analyses et la détermination des points d'ébullition.

Phényl-4. Butanone-2 $C^6H^5CH^2CH^2COCH^3$

Cette cétone fut préparée dans les conditions précitées par action du chlorure de benzyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé. Cette cétone avait déjà été étudiée et préparée par plusieurs savants. 125 g. de chlorure de benzyle ont donné 110 g. d'éther benzylacétylacétique bouillant à 145^0-100^0 sous

7 mm. Ces 110 g. d'éther nous ont donné, après saponification alcaline 52 g. de phénylbutanone bouillant à 110° sous 7 mm. La semi-carbazone de cette cétone fond à 142°. Cette cétone avait déjà été obtenu par différentes méthodes ⁽¹⁾.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1304 ; CO² = 0 g. 3270 ; H²O = 0 g. 0950 ; trouvé o/o : C = 81,04 ; H = 8,08 ; calculé C¹⁰.H¹².O : C = 81,08 ; H = 8,10.

Phényl-5.pentanone-2 C⁶H⁵.CH².CH².CH².CO.CH³

Ce composé fut préparé par condensation du bromure de phényléthyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé et saponification alcaline de l'éther acétylacétique substitué ainsi obtenu. 185 g. de bromure de phényléthyle ont donné 102 g. d'éther phényléthylacétylacétique bouillant à 158° sous 10 mm. et ces 102 g. d'éther ont fourni par saponification 55 g. de phénylpentanone bouillant à 122° sous 6 mm. et donnant une semi-carbazone qui fond à 130°. Cette cétone avait déjà été préparée par des méthodes différentes de celle que nous décrivons ⁽¹⁾.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1430 ; CO² = 0 g. 4450 ; H²O = 0 g. 1115 ; trouvé o/o : C = 81,45 ; H = 8,63 ; calculé pour C¹¹.H¹⁴.O : C = 81,48 ; H = 8,64.

Phényl-6.hexanone-2 C⁶H⁵.CH².CH².CH².CH².CO.CH³

Cette cétone a été obtenue en condensant le bromure de phénylpropyle sur l'acétylacétate d'éthyle sodé et saponifica-

(1) VAVON, *Ann. de Chimie* [9], t. I, p. 190 ; EERLICH, *A.*, 137, p. 15 ; MERWEIN, *A.*, 398, p. 249 ; SENDERENS, *Ann. de Chimie*, t. XXVIII, p. 324.

(2) DIEHL et POETSCH, *C. B.*, 1921 (III), p. 547 ; LEVY et S. GIRAS, *C. R.*, t. CLXXXIV, p. 1334.

tion de l'éther ainsi obtenue 199 g. de bromure de phénylpropyle ont donné 111 g. de phénylpropylacétylacétate d'éthyle bouillant à 171° - 172° sous 8 mm. et qui, saponifiés nous ont fourni 59 g. de phénylhexanone bouillant à 137° sous 8 mm. et donnant une semi-carbazone fondant à 143° . Ce composé avait déjà été obtenu par des méthodes différentes ⁽¹⁾.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1208 ; $\text{CO}^2 = 0$ g. 3610 ; $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 0990 ; trouvé o/o : C = 81,71 ; H = 9,10 ; calculé pour $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}$: C = 80,78 ; H = 9,09.

Phényl-7. Heptanone-2 $\text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{CH}^2\text{COCH}^3$

Cette cétone fut préparée comme ses homologues inférieurs par action du bromure de phénylbutyle sur de l'acétylacétate d'éthyl esodé puis saponification du produit ainsi obtenu. 213 g. de bromure de phénylbutyle ont donné 114 g. de phénylbutyle acétylacétate d'éthyle bouillant à 183° - 185° sous 8 mm. Ces 114 g. de composé acétylacétique ont fourni 51 g. de phénylheptanone bouillant à 144° et dont la semi-carbazone fond à : 115° .

Analyse :

Subst. : 0 g. 1370 ; $\text{CO}^2 : 0,4120$; $\text{H}^2\text{O} = 0$ g. 1160 ; trouvé o/o : C = 82,03 ; H = 9,45 ; calculé pour $\text{C}^{13}\text{H}^{18}\text{O}$: C = 82,10 ; H = 9,47.

⁽¹⁾ BORSCHÉ, *Ber.*, 44, p. 2594 ; LEVY et S. JÉRAN, *loc. cit.* ; LEVY et S. JÉRAN, *loc. cit.* ; BORSCHÉ et ROTHÉ, *Ber.*, 54, p. 2232 ; PAAL, *Ber.*, 45, p. 2223.

Phényl-6, Hexène-5, one-2 $C^6H^5CH = CH.CH^2CH^2COCH^3$

Cette cétone fut préparée comme les cétones déjà décrites par l'action de l'éther bromhydrique de l'alcool cinnamique sur l'acétylacétate d'éthyle sodé. Cet éther bromé fut lui-même préparé en saturant par de l'acide bromhydrique sec l'alcool cinnamique à la température du bain-marie. 197 g. de bromphénylpropène ont donné 98 g. de phénylpropylène acétylacétate d'éthyle bouillant à 167°-168° sous 4 mm. Ces 98 g. de dérivé acétylacétique ont fourni 42 g. de phényl hexénone bouillant à 131° et donnant une semi-carbazone qui fond à 130°.

Analyse :

Subst. : 0 g. 1222 ; $CO^2 = 0$ g. 3680 ; $H^2O = 0$ g. 6830 ;
trouvé o/o : C = 82,41 ; H = 7,54 ; calculé pour C^{12}, H^{14}, O :
C = 82,50 ; H = 7,50.

CHAPITRE IV .

MESURES DE L'ABSORPTION

L'appareil dont nous nous sommes servi pour mesurer l'absorption dans l'ultra-violet des aldéhydes et des cétones précédemment décrites est un spectrographe Zeiss. Les rayons ultra-violet, fournis par une lampe à hydrogène système Challonge, traversent deux cuves situées l'une au-dessus de l'autre et contenant respectivement la solution et le solvant. Un prisme de Hufner permet de photographier en même temps le solvant et la solution. L'intensité de la lumière qui traverse le solvant peut être affaiblie dans un rapport connu à l'aide d'un secteur tournant.

Nous avons mesuré le coefficient d'absorption moléculaire ϵ défini par la relation ,

$$I = I_0 e^{-\epsilon cd}$$

ou I_0 est l'intensité de la lumière qui pénètre dans la solution, I celle de la lumière qui a traversé la solution, d l'épaisseur du liquide traversé, c la concentration moléculaire.

Lorsque, pour une raie déterminée, il y a égalité de noircissement pour la photographie du solvant et celle de la solution, le rapport $\frac{I_0}{I}$ est égal au rapport $\frac{2\pi}{\alpha}$, α étant l'angle d'ouverture du secteur tournant.

Nous avons représenté les résultats par des courbes tracées en portant en ordonnées le logarithme du coefficient d'absorption moléculaire et en abscisse les longueurs d'onde et les fréquences d'absorption.

Les aldéhydes et les cétones dont nous avons mesuré l'absorption ont été soigneusement distillées puis transformées en semi-carbazones. Ces dernières ont été soumises à plusieurs cristallisations jusqu'à ce que leur point de fusion soit constant; ces composés ont été ensuite hydrolysés par ébullition avec une solution aqueuse à 5 o/o d'acide phosphorique, puis entraînées à la vapeur d'eau. Les produits ainsi obtenus ont été à nouveau distillés. Nous ferons, cependant, quelques réserves en ce qui concerne la pureté du terme le plus élevé des aldéhydes; la quantité de produit purifié comme il vient d'être dit était en proportion trop faible pour pouvoir être rectifié à nouveau.

Les mesures ont été faites en solution dans de l'alcool à 95° et dans l'hexane; la concentration étant N/10 et N/100.

La variation de l'absorption des cétones suivant le solvant est assez peu sensible; par contre, les aldéhydes et surtout l'aldéhyde hydratropique donne des différences très nettes suivant que les mesures sont faites en solution dans l'alcool ou dans l'hexane.

Pour toutes les molécules ici étudiées, les chromophores ne sont pas liés directement et l'on peut reconnaître, plus ou moins bien individualisées, suivant leurs positions respectives, les bandes d'absorption sélectives des groupes C^2H^5 et CO. L'absorption du benzène est pratiquement indépendante du choix du solvant alors que l'absorption du CO des aldéhydes et des cétones varie de façon parfois importante avec le solvant. Il est curieux de remarquer, que la région du spectre pour laquelle on observe une variation dans l'absorption d'une même substance suivant le solvant est précisément celle qui correspond à la région d'absorption du groupe CO.

Nous donnons ici les courbes d'absorption de l' α -phénylpropanal en solution dans l'alcool et dans l'hexane. On voit nettement que le maximum d'absorption du noyau benzénique n'est pas déplacé de façon appréciable alors que la région d'absorption du groupe CO est modifié.

La figure 2 représente les courbes d'absorption des cétones $C^6H^5(CH^2)^n.CH^2.CO.CH^3$. en solution dans l'hexane.

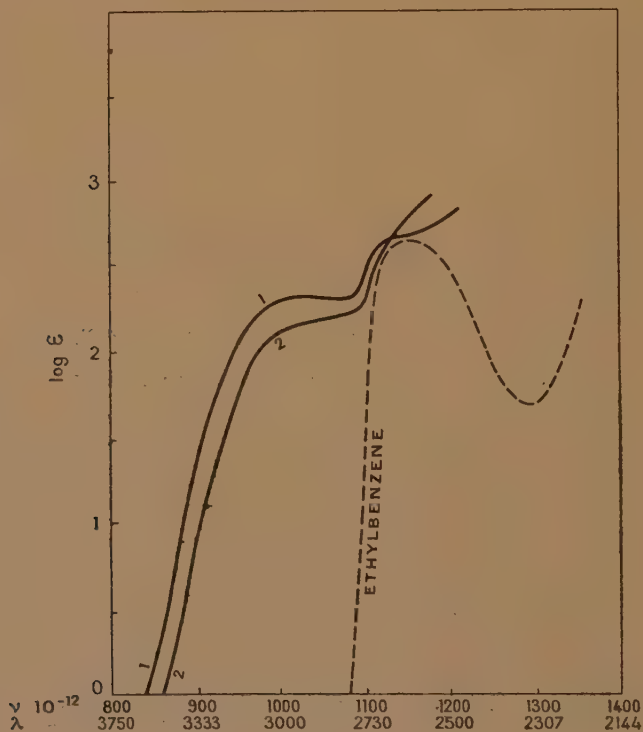


Fig. 1

1. $C^6H^5CH_2CHO$ dans l'hexane.

2. $C^6H^5CH(CH_3)CHO$ dans l'alcool.

Sur la figure 3 sont tracées les courbes d'absorption de ces mêmes cétones en solution alcoolique.

Lorsque les chromophores sont fixés sur le même atome de carbone ($n = 0$) leur absorption sélective de ces cétones

est fortement modifiée. L'influence mutuelle des chromophores CO et C⁶H⁵ diminue rapidement pour des valeurs crois-

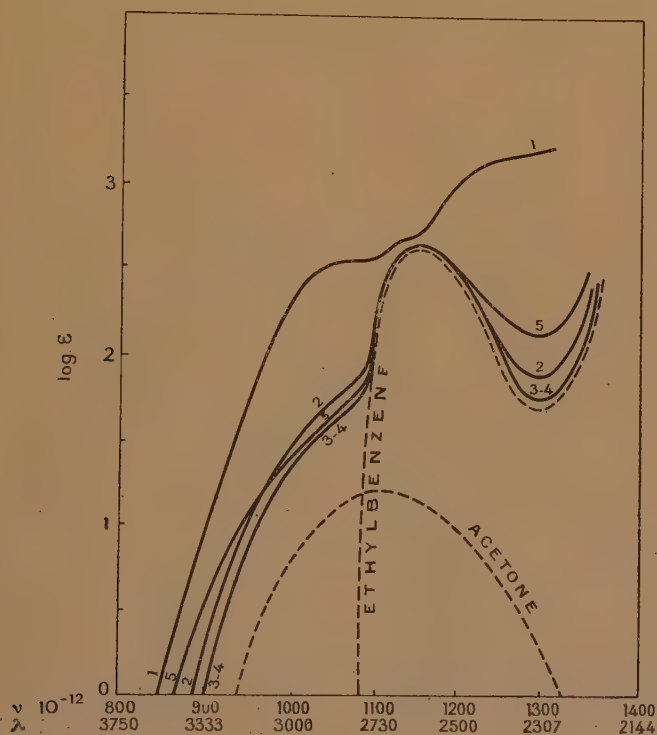


Fig. 2

- | | |
|--|------------------|
| 1. C ⁶ H ⁵ CH ² COCH ³ | } dans l'alcool. |
| 2. C ⁶ H ⁵ (CH ²) ² COCH ³ | |
| 3. C ⁶ H ⁵ (CH ²) ³ COCH ³ | |
| 4. C ⁶ H ⁵ (CH ²) ⁴ COCH ³ | |
| 5. C ⁶ H ⁵ (CH ²) ⁵ COCH ³ | |

santes de n , puis cesse de varier dans un même sens à partir du terme pour lequel $n = 2$; on n'observe, en effet aucune variation appréciable quand on passe de ce composé à son homologue supérieur; puis, lorsque les deux chromophores

sont séparés par une chaîne de cinq atomes de carbone
l'absorption varie de nouveau mais en sens inverse (sauf



Fig. 3

- | | |
|---------------------------|------------------|
| 1. $C^6H^5CH^2COCH^3$ | } dans l'hexane. |
| 2. $C^6H^5(CH^2)^2COCH^3$ | |
| 3. $C^6H^5(CH^2)^3COCH^3$ | |
| 4. $C^6H^5(CH^2)^4COCH^3$ | |
| 5. $C^6H^5(CH^2)^5COCH^3$ | |

pour la région qui correspond au maximum de l'absorption
sélective du benzène). Cette variation est assez faible dans la
région $\lambda = 3.400$ à $\lambda = 2.500 \text{ \AA}$, mais elle est très nette dans
la région comprise entre les longueurs d'onde $\lambda = 2.500$ à
 $\lambda = 2.300$ c'est-à-dire pour le minimum d'absorption.

Dans le graphique 4 figurent les courbes d'absorption des aldéhydes en solution dans l'hexane.

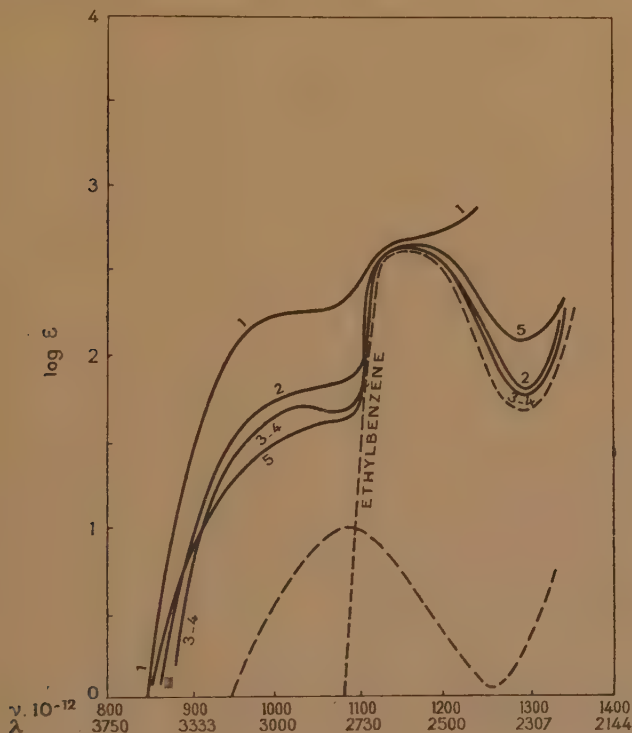


Fig. 4

1. $\text{C}^6\text{H}^5\text{CHCHO}$

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ 2. \text{C}^6\text{H}^5\text{CH}^2\text{CHCHO} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ 3. \text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^2)^2\text{CHCHO} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ 4. \text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^2)^3\text{CHCHO} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ 5. \text{C}^6\text{H}^5(\text{CH}^2)^4\text{CHCHO} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ | \\ \text{---} \text{acétaldéhyde (V. Henri).} \end{array}$$

On peut observer une variation de l'absorption analogue à celle qui a été constatée pour les cétones. Ici encore l'absorption cesse de varier quand on passe de l'aldéhyde pour laquelle $n = 2$ au terme homologue supérieur, les courbes de ces deux composés se superposent exactement. Quand cinq atomes de carbone séparent les chromophores on observe, comme pour les cétones un relèvement du minimum d'absorption; mais pour la région comprise entre $\lambda = 3.300$ et $\lambda = 2.700$, au lieu d'un relèvement il y a abaissement de la courbe d'absorption. Malgré toutes les précautions prises, il est possible, ainsi que nous l'avons dit plus haut, que l'aldéhyde $C^6H^5.(CH^2)^4.CH.CHO$ ne soit pas suf-

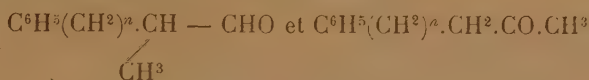


fisamment pure, il sera nécessaire de refaire les mesures sur un autre échantillon.

On peut d'autre part remarquer que pour chacune des séries étudiées l'absorption d'une molécule contenant les deux chromophores CO et C^6H^5 n'est pas même pour les termes les plus transparents ($C^6H^5CH^2CH^2CH^2COCH^3$) par exemple la somme de l'absorption d'une molécule d'acétone et d'une molécule d'éthylbenzène. De plus et tout à fait en accord avec la théorie proposée par René Lucas pour expliquer par « couplage » des vibrateurs le déplacement des bandes d'absorption l'influence mutuelle des chromophores a pour effet de déplacer vers le rouge la branche ascendante de la courbe d'absorption de ces chromophores isolés, et vers l'ultra-violet leur branche descendante en sorte que la courbe d'absorption des molécules portant les deux chromophores « encadre » la courbe d'absorption du mélange d'une molécule de cétone et d'une molécule d'éthylbenzène.

CONCLUSION

La mesure de l'absorption dans l'ultra-violet de série de composés répondant à la formule générale



nous a permis de faire les constatations suivantes :

Si les chromophores sont fixés sur le même atome de carbone $n = 0$, ils modifient leur absorption par influence usuelle. La position de la branche ascendante est reculée vers le visible et l'intensité de l'absorption est augmentée.

Lorsque les chromophores sont séparés par un nombre croissant d'atomes de carbones l'absorption sélective de chacun d'eux, apparaît de plus en plus nettement à mesure que $n = 1$ puis $n = 2$. Lorsque l'on passe du terme pour lequel $n = 2$ au terme $n = 3$ on n'observe aucune variation dans l'absorption et les courbes de ces composés se superposent exactement.

D'après ce que l'on sait sur l'absorption dans les séries homologues, si les molécules ont des formes allongées, les chromophores s'éloignant à mesure que n augmente, l'absorption devrait être identique pour tous les homologues supérieurs seul terme pour lequel $n = 2$. Or nous avons constaté une variation dans l'absorption quand on passe du terme pour lequel $n = 3$ à $n = 4$ et le sens de cette variation indique un rapprochement des chromophores.

Nous avons pu également remarquer que, même pour les termes les plus transparents comme



leur absorption n'est pas la somme des absorptions de $C^6H^5CH^2CH^3$ et de $CH^3CO.CH^3$ et, que conformément à ce que prévoit la théorie de René Lucas, la courbe d'absorption des phénylcétones « encadre » la courbe d'absorption du mélange alcoylbenzène + acétone.

Au cours de ce travail nous avons préparé un certain nombre de substances qui n'avaient pas encore été signalées ou qui avaient été obtenues par des méthodes différentes de celles que nous avons employées. Ce sont les composés suivants :

Oxyde de méthyl.2.benzyl.2.éthylène.

» de méthyl.2.p.méthylbenzyl.2.éthylène.

» de méthyl.2.(phényléthyl).2.éthylène.

» de méthyl.2.(phénylpropyl).2.éthylène.

» de méthyl.2.(phénylbutyl).2.éthylène.

Phényl.3.méthyl.2.propanal.1.

Semi-carbazon.

Diacétate.

Tolyl.3.méthyl.2.propanal.1.

Semi-carbazon.

Diacétate.

Phényl.6.méthyl.2.hexanal.1.

Semi-carbazon.

Diacétate.

Phényl.6.méthyl.2.hexène.5.al.1.

Semi-carbazon.

Phényl.7.heptanone.2.

Semi-carbazon.

Phényl.7.hexène.6.one.2

Semi-carbazon.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Absorption dans l'ultraviolet
et structure des molécules organiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 3 Juillet 1934.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

